Supplemento ordinario alla "Gazzetta Ufficiale" n. 67 dell'8 marzo 1979

Spedizione in abbonamento postale - Gruppo I

DELLA REPUBBLICA ITALIANA

PARTE PRIMA — ROMA - Giovedì, 8 marzo 1979 — SI PUBBLICA TUTTI I GIORNI MENO I FESTIVI

DIREZIONE E REDAZIONE PRESSO IL MINISTERO DI GRAZIA E GIUSTIZIA - UFFICIO PUBBLICAZIONE DELLE LEGGI E DECRETI - CENTRALINO 65101
AMMINISTRAZIONE PRESSO L'ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - LIBRERIA DELLO STATO - PIAZZA G. VERDI, 10 - 00100 ROMA - CENTRALINO 8508

DECRETO MINISTERIALE 6 gennaio 1979.

Modalità di prelevamento dei campioni e metodi ufficiali di analisi per il controllo dei prodotti di cacao e cioccolato.

LEGGI E DECRETI

DECRETO MINISTERIALE 6 gennaio 1979.

Modalità di prelevamento dei campioni e metodi ufficiali di analisi per il controllo dei prodotti di cacao e cioccolato.

IL MINISTRO DELLA SANITA'

Visto l'art. 18 della legge 30 aprile 1976, n. 351, recante la nuova disciplina della produzione e del commercio dei prodotti di cacao e di cioccolato destinati all'alimentazione umana;

Ritenuto di provvedere, come prima attuazione delle disposizioni contenute nel citato art. 18, alla fissazione delle modalità di prelevamento dei campioni nonché dei metodi di analisi necessari per il controllo dei prodotti di cui sopra, con riserva di successivi provvedimenti, anche per quanto riguarda l'elenco dei solventi che possono essere utilizzati per l'estrazione del burro di cacao;

Sentita la commissione permanente per la determinazione dei metodi ufficiali di analisi delle sostanze alimentari;

Visto l'art. 21 della legge 30 aprile 1962, n. 283;

Decreta:

Art. 1.

Sono approvate le modalità di prelevamento dei campioni, nonché i metodi ufficiali di analisi, necessari per il controllo dei prodotti di cacao e di cioccolato, riportati rispettivamente negli allegati *A* e *B*.

Art. 2.

Il presente decreto sarà pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* della Repubblica italiana.

Roma, addì 6 gennaio 1979

Il Ministro: ANSELMI

ALLEGATO *A*

MODALITA' DI PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI DEI PRODOTTI DI CACAO E DI CIOCCOLATO DA SOTTOPORRE AD ANALISI CHIMICA.

Per il prelievo dei campioni destinati all'analisi chimica si applicano le modalità di seguito riportate.

In caso di impossibilità a seguire esattamente tali modalità dovrà essere fatta espressa menzione, nel verbale di prelevamento, dei motivi che vi hanno ostato.

1) *Modalità per il prelievo dei campioni da analizzare*

a) Nel caso di sostanze o prodotti omogenei contenuti in un unico recipiente, o conservati alla rinfusa, se ne preleva una quantità rappresentativa della massa, dalla quale si ricava il campione per l'analisi.

b) Nel caso di sostanze o prodotti omogenei contenuti in più recipienti, se ne prelevano quantità parziali da diversi recipienti scelti a caso e rappresentativi della partita; le quantità parziali vengono riunite e mescolate per ricavare il campione per l'analisi.

c) Nel caso di sostanze o prodotti non omogenei contenuti in un unico recipiente o conservati alla rinfusa, se ne prelevano quantità parziali nella parte superiore, centrale e inferiore della massa; l'insieme delle quantità parziali rappresentative della partita, vengono riunite e mescolate per ricavare il campione per l'analisi.

d) Nel caso di sostanze o prodotti non omogenei contènuti in più recipienti, se ne prelevano quantità parziali da diversi recipienti scelti a caso e rappresentativi della partita; le quantità parziali prelevate vengono riunite e mescolate per ricavare il campione per l'analisi.

e) Nel caso di sostanze o prodotti contenuti in confezioni originali chiuse e quando il tipo di controllo da effettuare ne consente l'apertura si prelevano a caso, da un numero di confezioni rappresentativo della partita, aliquote di sostanza o prodotto dalle quali riunite e mescolate, si ricava il campione per l'analisi.

f) Nel caso di sostanze o prodotti contenuti in confezioni originali chiuse e quando il tipo di controllo da effettuare non ne consente l'apertura, si preleva a caso, dalla partita, un numero rappresentativo di confezioni per formare il campione per l'analisi.

In ogni caso il peso complessivo del campione deve essere uguale a 600 g per i prodotti di cacao e cioccolato ed a 1000 g per i cioccolatini ripieni e/o farciti.

2) *Contrassegni di identificazione dei singoli campioni*

Il campione deve essere suddiviso in quattro parti equivalenti, ciascuna delle quali deve essere chiusa e sigillata, preferibilmente con piombini e con suggello recante impressa la dicitura dell'ufficio che ha disposto il prelievo. Nel caso di prodotti confezionati, non prelevati presso il produttore, il campione deve essere costituito da cinque parti equivalenti.

Il responsabile dell'esercizio o un suo rappresentante, o il detentore della merce, ha facoltà di apporvi un proprio timbro o sigillo e di ciò si deve far menzione nel verbale di prelevamento.

Su ognuna delle parti costituenti il campione deve figurare, oltre all'intestazione dell'ufficio che ha disposto il prelievo, la data del prelievo, la natura della merce prelevata, il numero del verbale di prelevamento, nonchè la firma di chi esegue il prelievo e del responsabile dell'esercizio o di un suo rappresentante o del detentore della merce.

Ove questi ultimi dovessero rifiutarsi di firmare, del fatto deve farsi menzione nel verbale di prelevamento.

Le indicazioni previste dal terzo comma possono essere riportate anche su di un cartellino assicurato a ciascuna parte del campione in modo da impedirne il distacco.

3) *Destinazione del campione*

Una delle parti del campione prelevato viene consegnata, al momento del prelievo al responsabile dell'esercizio o ad un suo rappresentante o al detentore della merce. Le altre, insieme al verbale di prelevamento, vengono inviate per le analisi nel più breve tempo possibile al laboratorio provinciale di igiene e profilassi, o ad altro laboratorio autorizzato allo scopo ai sensi dell'art. 1 della legge 30 aprile 1962, n. 283. Una di tali parti è utilizzata per l'analisi di prima istanza; un'altra è destinata all'eventuale analisi di revisione e deve essere conservata per la durata di sessanta giorni a decorrere dalla data di comunicazione dell'esito dell'analisi all'interessato; ed un'altra parte infine rimane di riserva anche per eventuali perizie ordinate dall'autorità giudiziaria per un periodo di ventisette mesi dalla data del prelievo.

In caso di prodotti confezionati, una delle parti del campione sarà messa a disposizione dell'impresa produttrice, per la durata di sessanta giorni, presso il laboratrorio di cui al precedente comma.

4) *Verbale di prelevamento*

Il verbale di prelevamento da compilarsi all'atto del prelievo deve riportare:

a) il servizio a cura del quale viene effettuato il prelievo;

b) il numero d'ordine per ciascun prelievo;

c) la data e il luogo del prelievo;

d) le generalità e la qualifica della o delle persone che eseguono il prelievo;

e) il nome o la ragione sociale e l'ubicazione dello stabilimento deposito od esercizio in cui è stato eseguito il prelievo, nonchè

le generalità della persona che ha assistito al prelievo della merce in qualità di proprietario o detentore della merce stessa o di rappresentante del proprietario;

f) l'indicazione della natura della marce, la descrizione delle condizioni ambientali di conservazione, la dichiarazione se la merce è posta in vendita sfusa o in confezioni originali e, rispettivamente, le indicazioni con cui è posta in vendita o le diciture apposte sull'etichetta, nonchè ogni altra utile indicazione;

g) le modalità seguite nel prelievo;

h) le eventuali dichiarazioni del prelevatore o dei prelevatori dalle quali risulti se si è proceduto o meno all'eventuale sequestro della merce da cui è prelevato il campione;

i) la dichiarazione che il proprietario o detentore o un suo rappresentante ha trattenuto una copia del verbale e una parte del campione;

l) la dichiarazione che il verbale è stato letto alla presenza dell'interessato, proprietario, detentore, o rappresentante, e che è stato sottoscritto anche dal medesimo, o che lo stesso si è rifiutato di sottoscriverlo;

m) il peso del campione prelevato, il numero delle parti in cui è stato suddiviso ed il loro peso;

n) le eventuali dichiarazioni del proprietario o detentore o rappresentante sul nome o residenza del fornitore della merce;

o) le eventuali dichiarazioni del proprietario o detentore della merce o dei loro rappresentanti;

p) la firma del o dei verbalizzanti e quella del responsabile dell'esercizio o di un suo rappresentante, o del fornitore della merce.

Il verbale viene redatto in quattro esemplari: uno rimane al servizio a cura del quale è stato effettuato il prelievo; due vengono inviati al laboratorio che eseguirà gli accertamenti, mentre il quarto esemplare viene rilasciato all'interessato o a chi lo rappresenta.

In caso di prelievo di campioni di prodotti confezionati, dovrà essere redatto un quinto esemplare del verbale di prelievo che verrà spedito senza ritardo a cura del servizio che ha effettuato il prelievo all'impresa produttrice, con lettera raccomandata con tassa a carico del destinatario.

ALLEGATO *B*

METODI DI ANALISI RELATIVI AL CONTROLLO DELLA COMPOSIZIONE DEI PRODOTTI DI CACAO E DI CIOCCOLATO DESTINATI ALL'ALIMENTAZIONE UMANA

INTRODUZIONE

1. *Preparazione del campione da analizzare.*

Prelevare, in vista dell'analisi, un campione di almeno 100 grammi, omogeneizzarlo ed introdurlo immediatamente in un recipiente asciutto a chiusura ermetica.

2. *Reattivi.*

Tutti i reattivi si intendono puri per analisi; quando si fa menzione di acqua per le diluizioni od i lavaggi, si intende sempre acqua distillata ovvero acqua deionizzata di purezza equivalente.

Analogamente, quando si parla di una soluzione di un reattivo senz'altra indicazione, si tratta di soluzione acquosa.

1. — DOSAGGIO DELL'UMIDITÀ

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione del tenore di umidità nei prodotti a base di cacao e cioccolato.

La perdita di peso osservata nell'essiccazione rappresenta il tenore in umidità ed in sostanze volatili del campione analizzato.

2. *Principio.*

La sostanza, previamente mescolata con sabbia, viene essiccata.

2.1. Procedimento *A* per 4 ore a 100-102 °C.

2.2. Procedimento *B* per 4 ore a 70 °C sotto vuoto per i prodotti contenenti sostanze facilmente decomponibili.

3. *Reattivi.*

3.1. Sabbia.

Il diametro dei granuli non deve superare 0,5 mm. Prima dell'impiego, la sabbia deve essere posta in sospensione in acido cloridrico al 10%, successivamente lavata con acqua fino a reazione neutra, essiccata e calcinata per 30 minuti a 550-600 °C. Dopo raffreddamento in essiccatore, viene conservata in recipiente chiuso.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Pesafiltro di vetro o di metallo. Dimensioni: almeno 5,0 cm di diametro e 2,0 cm di altezza.

4.2. Bacchette di vetro.

Sono necessarie per mescolare in maniera omogenea la sostanza e la sabbia. Debbono essere di misura tale che il coperchio del pesafiltro possa chiudersi ermeticamente.

4.3. Bilancia analitica, sensibilità 0,1 mg.

4.4. Essiccatore.

4.5. Stufa termostatica e/o stufa a vuoto.

5. *Modo di operare.*

5.1. Procedimento *A*.

Essiccare il pesafiltro (4.1) contenente 20 gr. di sabbia (3.1) e la bacchettina di vetro (4.2), per almeno 4 ore a 100-102 °C. Chiudere il pesafiltro, lasciarlo raffreddare per 45 minuti in essiccatore (4.4) e pesarlo. Introdurre nel pesafiltro 5 grammi circa del prodotto finemente grattugiato se solido o comunque reso omogeneo, richiudere immediatamente e pesare la quantità di sostanza aggiunta. Con l'aiuto della bacchetta di vetro mescolare intimamente la sabbia e la sostanza ed essiccare il pesafiltro, non chiuso, con la bacchetta, per 4 ore, in stufa (4.5) a 100-102 °C. Successivamente, richiudere il pesafiltro, lasciar raffreddare per 45 minuti in essiccatore e pesare. Rimettere il pesafiltro, non chiuso, per 30 minuti in stufa a 100-102 °C, raffreddare nell'essiccatore per 45 minuti e pesare.

5.2. Procedimento *B*.

La determinazione dell'umidità può anche effettuarsi sotto vuoto. In tal caso, il pesafiltro viene essiccato per 4 ore a 70 °C, sotto un vuoto di 25-35 mm Hg. Lasciare raffreddare nell'essiccatore per 45 minuti e pesare.

6. *Espressione dei risultati.*

Tenore percentuale di umidità $= \frac{D \cdot 100}{P}$, dove:

D = differenza di peso (prima e dopo essiccazione), in grammi;

P = peso del campione, in grammi.

7. *Ripetibilità.*

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista, non deve essere superiore a g 0,05 per 100 g di campione.

8. *Osservazioni.*

Si ammette, convenzionalmente, che i risultati ottenuti col presente metodo corrispondano al « tenore in umidità ».

2. - DOSAGGIO DELL'INSAPONIFICABILE

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione dell'insaponificabile nel burro di cacao di pressione o burro di cacao, nel burro di cacao d'expeller e nel burro di cacao raffinato. Per insaponificabile si intende l'insieme delle sostanze contenute nella materia grassa in esame che non vengono saponificate dall'alcali caustico nelle condizioni del metodo descritto, che sono solubili negli usuali solventi per gli olii ed i grassi e che non sono volatili a 100 °C.

2. *Principio.*

Il campione è sottoposto ad estrazione con etere di petrolio dopo saponificazione. L'estratto è evaporato a secco in stufa e pesato.

3. *Reattivi.*

3.1. Etere di petrolio (p.e. = 40 — 60 °C).

3.2. Soluzione di idrossido di potassio 2 N in etanolo al 95%.

3.3. Etanolo al 95% (v/v).

3.4. Etanolo al 50% (v/v).

3.5. Soluzione di metilarancio allo 0,5% (p/v).

3.6. Soluzione di acido cloridrico 0,1 N.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Pallone della capacità di 250 ml, provvisto di refrigerante a riflusso.

4.2. Imbuti separatori.

4.3. Stufa termostatica.

4.4. Bilancia analitica, sensibilità 0,1 mg.

4.5. Bagno ad acqua.

4.6. Forno a muffola.

5. *Modo di operare.*

Pesare esattamente con la bilancia analitica (4.4) circa 5 g di sostanza grassa in un pallone (4.1) ed aggiungervi 50 ml della soluzione di idrossido di potassio (3.2).

Inserire il refrigerante e mantenere ad ebollizione moderata per un'ora.

Aggiungere poi dall'alto del refrigerante 50 ml d'acqua.

Agitare, lasciar raffreddare e travasare il contenuto del pallone in un imbuto separatore (4.2). Lavare a più riprese il pallone, utilizzando in totale 50 ml di etere di petrolio (3.1) e versare ogni volta i liquidi eterei di lavaggio nell'imbuto separatore. Agitare energicamente per un minuto. Lasciare riposare e, dopo separazione delle fasi, trasferire in un secondo imbuto separatore la soluzione saponosa, che si estrae nuovamente con 50 ml di etere di petrolio; decantare ed effettuare una terza estrazione della soluzione saponosa con altri 50 ml di etere di petrolio.

Rompere le eventuali emulsioni con l'aggiunta di piccole quantità di etanolo al 50% (3.4).

Riunire in un solo imbuto separatore le tre porzioni di etere di petrolio. Lavare per tre volte di seguito l'etere di petrolio, adoperando ogni volta 50 ml di etanolo al 50%; travasare la soluzione di etere di petrolio in un pallone preventivamente tarato, eliminare completamente il solvente per distillazione su bagno ad acqua (4.5) bollente ed essiccare a 100 °C fino a peso costante. A tal fine, porre il pallone per un quarto d'ora, nella stufa (4.3), mantenendolo in posizione orizzontale. Lasciar raffreddare e pesare. Ripetere l'essiccazione e la pesata nelle stesse condizioni per altre due volte. Se dopo i tre periodi di essiccazione non si raggiunge la costanza di peso, si ha ragione di sospettare la presenza di sostanze insaponificabili estranee all'insaponificabile naturale.

6. *Espressione dei risultati.*

Percentuale di insaponificabile:

$$\frac{I \cdot 100}{P}$$

dove:

I = peso dell'insaponificabile, in grammi;

P = peso del campione in grammi.

7. *Ripetibilità.*

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra, sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista non deve essere superiore a g 0,02 per 100 g di campione tal quale.

8. *Osservazioni.*

Seguendo rigorosamente la metodica descritta, l'insaponificabile è esente da sapone. Nondimeno, per evitare cause di errore, che potrebbero essere la conseguenza di un trascinamento accidentale, incenerire nella muffola (4.6) a 550-600 °C l'insaponificabile ottenuto e determinare l'alcalinità delle eventuali ceneri con una soluzione di acido cloridrico (3.6) in presenza dell'indicatore al metilarancio (3.5.). È così possibile apportare la correzione dovuta alla quantità di sapone potassico presente: 1 ml della soluzione di acido cloridrico 0,1 N equivale a 0,032 g di sapone potassico, espresso come oleato di potassio.

Nel caso della presenza di ceneri è comunque preferibile ripetere l'analisi.

3. — Dosaggio della sostanza grassa totale

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione della sostanza grassa totale nei prodotti a base di cacao e di cioccolato.

2. *Principio.*

Il prodotto è idrolizzato con acido cloridrico diluito, poi filtrato. La massa essiccata contenente la sostanza grassa viene estratta con etere di petrolio, il solvente è evaporato e il residuo pesato.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzione al 25% (p/v) di acido cloridrico (d = 1,12). Mescolare due volumi di acido cloridrico al 36% con un volume d'acqua.

3.2. Etere di petrolio (frazione distillata fra 30 e 60 °C), anidro e ridistillato se necessario.

3.3. Soluzione di nitrato d'argento al 2%.

3.4. Granuli di pietra pomice, sgrassati e calcinati o altro agente per regolare l'ebollizione.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Setaccio, con apertura netta per maglia uguale a 0,150 mm (n. 31 serie U.N.I.; 100 mesh - serie USA: A.S.T.M.; DIN n. 40 - serie Tedesca: DIN 1171).

4.2. Bilancia analitica, sensibilità 0,1 mg.

4.3. Estrattore Soxhlet (capacità del sifone intorno ai 100 ml), in vetro, con giunto smerigliato e pallone a fondo piatto della capacità di 250 ml, e relativo ditale.

4.4. Refrigerante a bolle, a ricadere.

4.5. Filtro a pieghe.

4.6. Lana di vetro.

5. *Modo di operare.*

5.1. Idrolisi acida. Macinare una aliquota dei materiali del tipo granella di cacao decorticata, panelli, panelli di torsione, fino a che passino integralmente attraverso il setaccio (4.1). Pesare su bilancia analitica (4.3) con l'approssimazione di 1 mg, in un becher (da 300 a 500 ml), le seguenti quantità del campione macinato secondo il prodotto:

a) cacao in massa 3-4 g;
b) cacao in polvere 4-5 g;
c) cacao zuccherato in polvere 9-10 g;
d) cioccolato fondente 4-5 g;
e) cioccolato al latte 9-10 g.

Agitando continuamente, aggiungere 45 ml di acqua bollente, poi 55 ml di acido cloridrico (3.1). Aggiungere qualche granulo di pietra pomice od un altro agente regolarizzatore (3.4). Ricoprire il becher con un vetro da orologio e mantenere a debole ebollizione per 15 minuti esatti. Lavare il vetro da orologio con acqua e raccogliere le acque di lavaggio nel becher. Filtrare la sospensione su un filtro a pieghe (4.5) sgrassato e bagnato in modo che la filtrazione si effettui ad una velocità ragionevole. Lavare tre volte il becher con acqua, raccogliere le acque di lavaggio nel filtro; continuare a lavare fino a scomparsa nel filtrato della reazione col nitrato d'argento (3.3). Trasferire il filtro bagnato ed il residuo che esso contiene in un ditale da estrazione (4.3) sgrassato. Porre un tampone di lana di vetro (4.6) sul filtro di carta, ed essiccare in un piccolo becher a 100-101 °C. Essiccare ugualmente il primo becher ed il vetro da orologio.

5.2. Estrazione del grasso. Essiccare per un'ora il pallone a fondo piatto da 250 ml (4.3) contenente alcuni granuli di agente regolarizzatore, raffreddare, pesare con l'approssimazione di 0,1 mg e collegare all'estrattore Soxhlet (4.3). Introdurre il ditale da estrazione contenente il filtro di carta nell'apparecchio Soxhlet. Porre sotto il ditale da estrazione una spirale o qualche sferetta di vetro, per assicurare il funzionamento efficace del sifone. Lavare i due becher ed il vetro da orologio con circa 150 ml di etere di petrolio (3.2), e versare in più riprese il solvente sul ditale. Estrarre per 6 ore. Distillare il solvente su bagno ad acqua ed essiccare, a 100-101 °C e fino a peso costante, il pallone contenente il grasso. Dopo essiccazione, eliminare gli ultimi vapori di etere di petrolio insufflando aria nel pallone.

Ripetere l'essiccazione finchè la variazione di peso della sostanza grassa tra due pesate consecutive sia inferiore allo 0,05%.

6. *Espressione dei risultati.*

6.1. Tenore percentuale di grasso nel campione $= \frac{G \cdot 100}{P}$.

Tenore percentuale di grasso nella sostanza secca $= \frac{G \cdot 10000}{(100 - U) \cdot P}$

dove:

G = peso del grasso estratto, in grammi;

P = peso del campione, in grammi.

U = percentuale di umidità del campione.

7. *Ripetibilità.*

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista, non deve essere superiore a 0,3 g di grasso per 100 g di campione tal quale.

8. *Nota.*

Le determinazioni analitiche sulle sostanze grasse estratte, non previste dai presenti metodi, vengono effettuate secondo i metodi ufficiali di analisi per gli olii ed i grassi.

4. — Dosaggio delle sostanze grasse provenienti dal latte

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione della sostanza grassa butirrica nei vari tipi di cioccolato al latte.

2. *Principio.*

Dopo aver determinato la percentuale in peso della sostanza grassa totale contenuta nel campione, se ne determina l'indice butirrico (Ib); si calcola poi il tenore in sostanze grasse provenienti dal latte assumendo per queste ultime un indice butirrico medio di 20.

Per indice butirrico si intende il numero di ml di alcali 0,1 N necessari per la neutralizzazione degli acidi grassi, solubili e volatili, isolati mediante saponificazione di 5 g di grasso. Tali acidi sono infatti solubili in una soluzione di acido solforico satura di solfato di potassio e di acido caprilico.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzione alcolica di idrossido di potassio.

Mescolare 40 ml di soluzione di idrossido di potassio (d = 1,5; 49% in peso di KOH) e 40 ml di acqua distillata; portare quindi a 1 litro con alcool a 95-96°. La concentrazione della soluzione idroalcolica viene controllata mediante titolazione, usando come indicatore fenoltaleina; per 5 ml di reattivo saranno necessari da 25 a 27 ml di acido cloridrico 0,1 N. Se la concentrazione è troppo bassa aggiungere l'idonea quantità di soluzione di idrossido di potassio (d = 1,5).

3.2. Glicerina (d = 1,23; 88% in peso).

3.3. Soluzione satura di solfato di potassio a 20 °C (d = 1,08; 10% in peso).

3.4. Acido solforico al 25% in volume.

1 volume di acido solforico concentrato (d = 1,84) + 3 volumi di acqua distillata.

3.5. Soluzione di sapone di cocco.

Saponificare in un pallone da 1 litro riscaldato a fiamma diretta 50 g di grasso di cocco puro (raffinato ma non indurito: p.f. 24-26 °C) con 50 g di glicerina, 15 g di KOH e 20 ml di acqua. Dopo raffreddamento ad una temperatura inferiore a 100 °C, diluire con prudenza a 500 ml.

3.6. Soluzione all'1% (p/v) di fenolftaleina in alcool etilico a 95-96°.

3.7. Idrossido di sodio 0,01 N.

Il titolo deve essere controllato prima di ogni determinazione usando come indicatore fenolftaleina.

3.8. Terra di diatomee purificata.

3.9. Pietra pomice, in granuli o in polvere.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Bilancia analitica, sensibilità 0,1 mg.

4.2. Pallone della capacità di 50 ml a fondo piatto, munito di refrigerante a riflusso.

4.3. Apparecchio di distillazione (fig. 1).

4.4. Tubi di Beckel da 11 e 12.5 ml (figg. 1 e 2).

4.5. Stufa termostatica.

4.6. Filtro a pieghe, diametro 9 cm.

4.7. Matraccio della capacità di 100 ml.

4.8. Buretta graduata - div. 1/20.

5. *Modo di operare.*

Determinare innanzi tutto la percentuale in peso della sostanza grassa totale contenuta nel campione da analizzare. Determinare poi l'indice butirrico di tale sostanza grassa totale secondo il seguente metodo.

0,25
120
9
72
72
60
160
32
53
13
100 mL
3 44 200
72
9
20
11
40
115
50
18
45
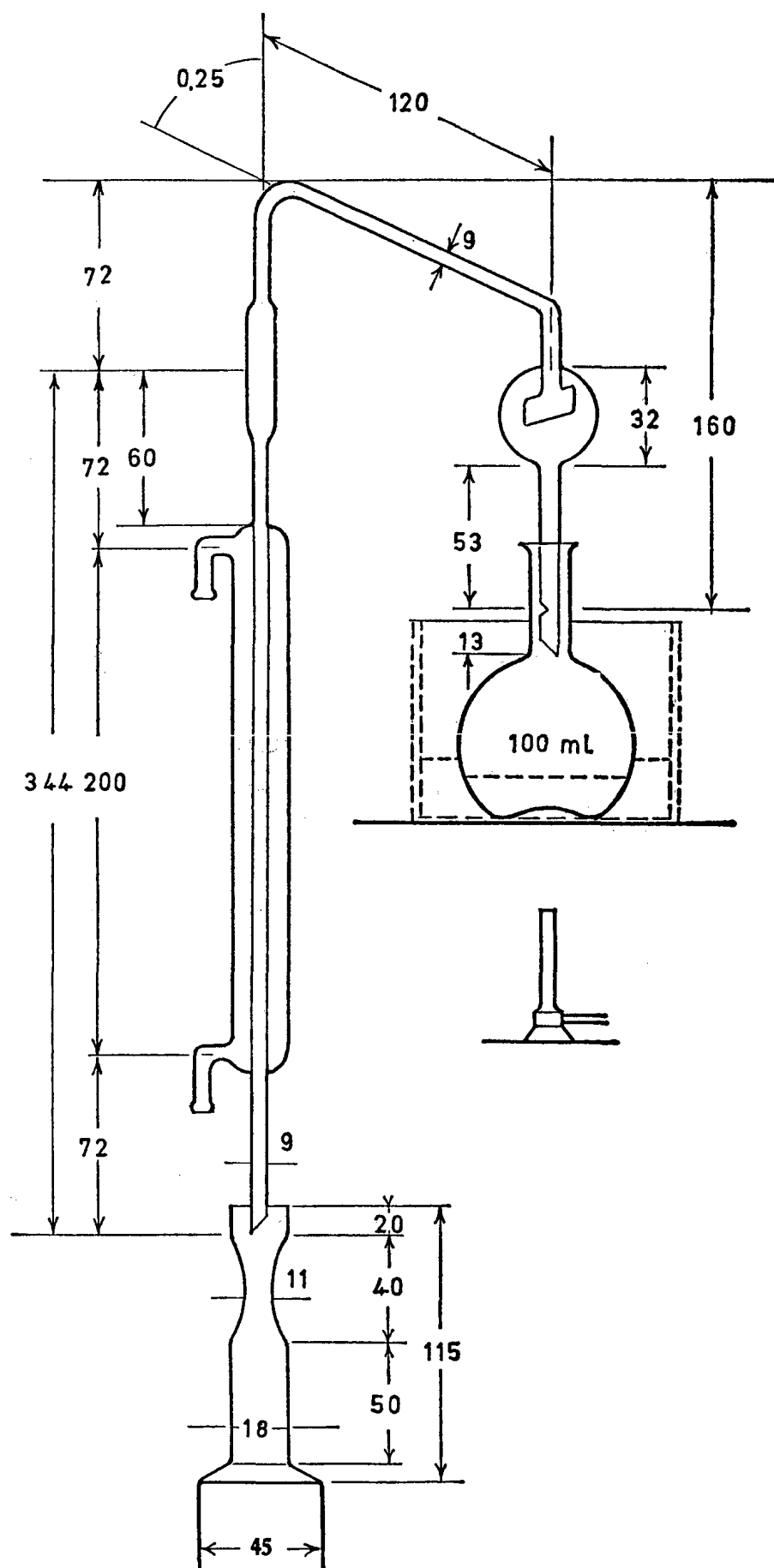
Fig. 1
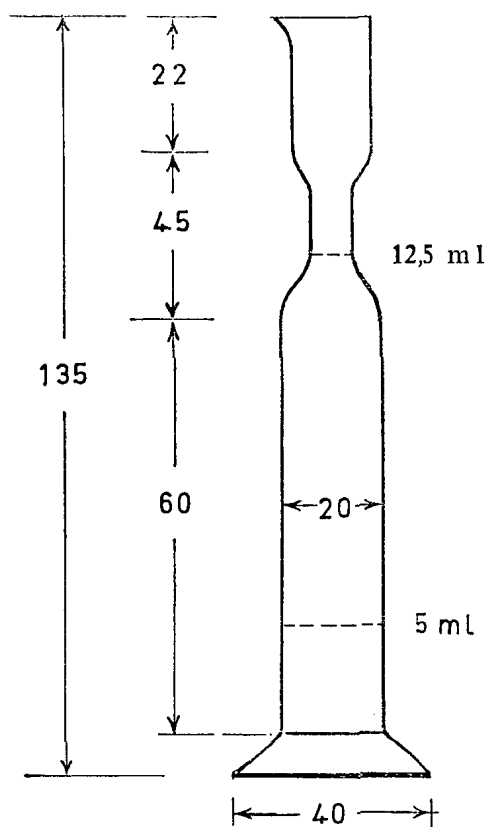
Fig. 2

Pesare esattamente su bilancia analitica (4.1) da 500 a 550 mg di sostanza grassa (ottenuta secondo il metodo n. 3) in un pallone a fondo piatto da 50 ml (4.2) ed aggiungere 5 ml di soluzione alcolica di idrossido di potassio (3.1). Inserire il refrigerante e mantenere ad ebollizione moderata. Dopo saponificazione completa della sostanza grassa, togliere il refrigerante a riflusso, aggiungere mediante una pipetta graduata 1 ml di glicerina (3.2) e continuare a riscaldare finchè la maggior parte dell'alcool sia evaporata (lo si può constatare dalla comparsa di una abbondante schiuma). Per la eliminazione del rimanente alcool, mettere il pallone in stufa (4.5) e lasciarvelo per 1 ora a 100 °C. Appena tolto il pallone dalla stufa, versarvi, agitando bene, 15 ml di soluzione satura di solfato di potassio (3.3). Lasciare raffreddare a 20 °C e aggiungere poi, successivamente ed agitando ogni volta 0,5 ml di acido solforico diluito (3.4), 1 ml di soluzione di sapone di cocco (3.5) e circa 0,1 g di terra di diatomee purificata (3.8). Filtrare quindi, servendosi di un filtro a pieghe (4.6), nel tubo di Beckel (4.4) (fig. 2), finchè il filtrato raggiunga il segno di 12,5 ml. Può essere utile comprimere il residuo di filtrazione sul filtro con un pestello o con la parte arrotondata di una provetta, al fine di ottenere la sufficiente quantità di filtrato. Versare il filtrato in un matraccio da 100 ml (4.7) e lavare il tubo di Beckel con 5 ml di acqua. Versare anche questa acqua nel matraccio.

Dopo addizione di pietra pomice in polvere (3.9), con l'appa-

Dopo addizione di pietra pomice in polvere (3.9), con l'ap-parecchio di distillazione (4.3) (fig. 1) distillare 11 ml nel tubo di Beckel (4.4) (fig. 1). Dopo travaso del distillato in un becher e addizione di 1-2 gocce di indicatore (3.6), titolare con idrossido di sodio 0,01 N (3.7) fino a colorazione rosa, lavare il tubo di Beckel con questa soluzione neutralizzata e titolare (4.8) di nuovo fino a colorazione rosa persistente. Effettuare in parallelo una prova in bianco impiegando in luogo della sostanza grassa la stessa quantità di burro di cacao.

6. *Espressione dei risultati.*

6.1. L'indice butirrico della sostanza grassa totale è calcolato mediante la formula seguente:

$$I_b = \frac{(a-b) \cdot 1,4 \cdot 500}{P}$$

dove:

a = numero di ml di idrossido di sodio 0,01 N impiegati per la titolazione;

b = numero di ml di idrossido di sodio 0,01 N impiegati nella prova in bianco;

P = peso di materia grassa totale utilizzata per la determinazione, in milligrammi.

6.2. Tenore percentuale di sostanze grasse del latte $= \frac{G \cdot I_b}{20}$

dove:

G = percentuale in peso della sostanza grassa totale contenuta nel campione;

I_b = indice butirrico della sostanza grassa totale, determinato nel modo sopra indicato.

7. *Ripetibilità.*

La differenza fra i risultati di due determinazioni dell'indice butirrico effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista non deve essere superiore a 0,1 ml di alcali 0,1 N per 5 g di grasso.

5. — Determinazione dell'acidità

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione del tenore in acidi grassi liberi del burro di cacao di pressione o burro di cacao, del burro di cacao d'expeller e del burro di cacao raffinato.

Il tenore in acidi grassi liberi viene espresso, convenzionalmente, in acido oleico.

2. *Principio.*

Una quantità nota della sostanza grassa da analizzare viene sciolta in una miscela di etanolo e di etere etilico. Gli acidi grassi liberi presenti vengono titolati mediante una soluzione di idrossido di potassio.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzioni di idrossido di potassio 0,1 N e 0,5 N.

3.2. Soluzione all'1% (p/v) di fenolftaleina in alcool etilico a 95-96°.

3.3. Miscela 1:1 (v/v) di alcool etilico a 95 – 96° e di etere etilico, contenente, in 100 ml, 0,3 ml della soluzione 3.2.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Matraccio di Erlenmeyer della capacità di 250 ml.

4.2. Bilancia, sensibilità 0,01 g.

4.3. Buretta graduata - div. 1/10.

5. *Modo di operare.*

5-10 grammi di sostanza grassa, pesati con la bilancia (4.2) nel matraccio da 250 ml (4.1), vengono sciolti in 50-150 ml della miscela etanolo etere etilico (3.3) esattamente neutralizzata al momento dell'uso con la soluzione di idrossido di potassio (3.1). Si titola (4.3), agitando, con la soluzione di idrossido di potassio 0,1 N (o 0,5 N in caso di acidità superiore a 2) fino a viraggio dell'indicatore (3.2) (colorazione rosa, persistente per almeno 10 secondi).

6. *Espressione dei risultati.*

Acidità percentuale in acido oleico $= \frac{A \cdot N \cdot 28,2}{P}$

dove:

A = ml di soluzione di idrossido di potassio;

N = normalità della soluzione di idrossido di potassio;

P = peso del campione, in grammi.

7. *Ripetibilità.*

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e da uno stesso analista non deve essere superiore a 0,01 g per 100 g di campione tal quale.

6. — Dosaggio delle ceneri

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione del tenore in ceneri nei prodotti di cacao e cioccolato.

2. *Principio.*

Le sostanze organiche sono distrutte completamente in condizioni ben determinate. Il residuo rappresenta le ceneri.

3. *Reattivi.*

3.1. Etere di petrolio (p.e. = 40-60 °C).

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Capsula di platino o di quarzo.

4.2. Forno a muffola.

4.3. Essiccatore.

4.4. Bilancia analitica, sensibilità 0,1 mg.

5. *Modo di operare.*

Scaldare al rosso una capsula di platino o di quarzo (4.1), lasciarla raffreddare per 30 minuti in essiccatore (4.3) e tararla con la bilancia analitica (4.4).

Pesare esattamente nella capsula circa 5 g del campione finemente grattuggiato o polverizzato (polvere di cacao, cioccolato, ecc.).

Carbonizzare accuratamente su piccola fiamma, evitando che i vapori prendano fuoco e calcinare in forno a muffola (4.2) a 600 °C.

Proseguire la calcinazione fino a ceneri bianche.

Se le ceneri non risultino bianche, lasciare raffreddare, aggiungere qualche goccia di etere di petrolio (3.1), evaporare quest'ultimo al calore della mano e calcinare ancora a 600 °C. Ripetere l'operazione finchè le ceneri non si presentino del tutto bianche.

La capsula viene allora raffreddata per 30 minuti in essiccatore e successivamente pesata.

6. *Espressione dei risultati.*

La quantità di ceneri, espressa in percentuale della sostanza secca, sgrassata e non zuccherata, si ricava con la seguente formula.

$$\text{Tenore percentuale di ceneri} = \frac{C \cdot 10.000}{[100-(G+U+Z)]\cdot P};$$

dove:

C = peso delle ceneri in grammi;

G = tenore percentuale in sostanza grassa del campione;

U = tenore percentuale in umidità del campione;

Z = tenore percentuale in zuccheri (inteso come somma degli zuccheri presenti) del campione;

P = peso del campione in grammi.

7. *Ripetibilità.*

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista non deve essere superiore a 0,1 g di ceneri per 100 g di campione tal quale.

7. — Determinazione dell'alcalinità delle ceneri

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

1.1. Il metodo descritto permette la determinazione della alcalinità delle ceneri nei prodotti di cacao e di cioccolato.

1.2. Il metodo descritto permette le determinazione della alcalinità delle ceneri con esclusione dei fosfati nei prodotti di cacao e di cioccolato.

2. *Principio.*

2.1. Alcalinità delle ceneri.

Dopo trattamento a caldo delle ceneri con un eccesso di acido solforico 0,5 N, si determina l'acido residuo titolando di ritorno con idrossido di sodio 0,1 N fino a pH = 4,5, in presenza di appropriato indicatore. L'alcalinità è data, convenzionalmente, dal numero di ml di soluzione basica normale equivalente all'acido consumato, nelle condizioni del metodo, dalle sostanze a reazione alcalina contenute nelle ceneri di 100 grammi di prodotto secco, sgrassato e non zuccherato.

2.2. Alcalinità delle ceneri con esclusione dei fosfati.

Dopo trattamento a caldo delle ceneri con un eccesso di acido solforico 0,5 N si determina l'acido residuo effettuando, con idrossido di sodio 0,1 N, una prima titolazione di ritorno fino a pH = 4,5, ed una seconda titolazione fino a pH = 5,5 dopo aggiunta di nitrato di argento, in presenza di appropriati indicatori. L'alcalinità è data, convenzionalmente, dal numero totale di ml di soluzione basica normale equivalente all'acido consumato, nelle condizioni del metodo, dalle ceneri totali di 100 grammi di prodotto secco, sgrassato e non zuccherato.

3. *Reattivi.*

3.1. Acido solforico 0,5 N.

3.2. Idrossido di sodio 0,1 N.

3.3. Indicatore al verde di bromocresolo: soluzione allo 0,4% (p/v) in alcool etilico a 95-96°.

3.4. Indicatore al rosso di metile (sale sodico): soluzione allo 0,2% (p/v) in 60 ml di etanolo al 95% (v/v) + 40 ml di acqua.

3.5. Carta all'indicatore.

3.6. Soluzione tampone (pH = 4,50 a 25°C) : 719 ml di soluzione di citrato di sodio (31,008 g di acido citrico monoidrato, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, in 200 ml di idrossido di sodio 1 N e poi ad 1 litro con acqua priva di anidride carbonica) + 281 ml di acido cloridrico 0,1 N.

Controllare al potenziometro ed eventualmente aggiustare il valore del pH a 4,50 a 25 °C. Aggiungere 10 mg di ioduro mercurico per conservare la soluzione.

3.7. Soluzione tampone (pH = 5,50 a 25 °C) : 723 ml di soluzione di citrato di sodio (preparata come indicato in 3.6) + 277 ml di idrossido di sodio 0,1 N privo di anidride carbonica. Controllare al potenziometro ed eventualmente aggiustare il valore del pH a 5,50 a 25 °C. Aggiungere 10 mg di ioduro mercurico per conservare la soluzione.

3.8. Soluzione di nitrato di argento circa 1 N.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Matracci di Erlenmeyer della capacità di 300 ml.

4.2. Imbuti di vetro.

4.3 Bagno ad acqua.

4.4. Filtri di 12 cm di diametro.

4.5. Buretta da 25 ml - div. 1/20.

4.6. Buretta da 50 ml - div. 1/10.

5. *Modo di operare.*

5.1. Alcalinità delle ceneri.

5.1.1. Le ceneri ottenute da 5 grammi circa di prodotto secondo il metodo descritto al n. 6, vengono stemperate in poca acqua bollente e trasferite quantitativamente in un matraccio (4.1). La capsula viene lavata almeno due volte con 10 ml di acqua bollente e le acque di lavaggio vengono raccolte nel medesimo matraccio; il volume totale della sospensione delle ceneri non deve superare i 25-30 ml. Si aggiungono ora, mediante buretta (4.5), 15 ml esatti di acido solforico 0,5 N (3.1) e si immerge il matraccio nel bagno ad acqua bollente (4.3) per 15-20 minuti, agitando frequentemente e aiutandosi con una bacchetta di vetro per rompere eventuali grumi. La sospensione viene filtrata a caldo, su filtro da 12 cm di diametro (4.4), in un altro matraccio da 300 ml, lavando il filtro ed il residuo con acqua calda fino a scomparsa di reazione acida alla carta all'indicatore (3.5). Dopo raffreddamento, si aggiungono due-tre gocce di indicatore al verde di bromocresolo (3.3) e si titola di ritorno con idrossido di sodio 0,1 N (3.2), utilizzando una buretta da 50 ml (4.6), fino a comparsa del colore verde, per confronto con quello della soluzione tampone (3.6) parimenti addizionata di due-tre gocce dello stesso indicatore.

5.2. Alcalinità delle ceneri con esclusione dei fosfati.

5.2.1. Si procede come per la determinazione dell'alcalinità (5.1.1) fino al viraggio in presenza di verde di bromocresolo. A questo punto si aggiungono nel matraccio di titolazione, mediante pipetta, 15 ml di nitrato di argento circa 1 N (3.8), due-tre gocce di indicatore al rosso di metile (3.4) si prosegue la titolazione con idrossido di sodio 0,1 N fino al viraggio dal colore giallo-arancio al colore verde-azzurro, per confronto con quello della soluzione tampone (3.7) addizionata di due-tre gocce di verde di bromocresolo e di due-tre gocce di rosso di metile. Verso la fine della titolazione si dovrà avere l'accortezza, prima di ogni ulteriore aggiunta di reattivo titolante, di lasciare depositare il precipitato di fosfato di argento per meglio apprezzare la tonalità del colore della soluzione, anche aggiungendovi alcune gocce dell'indicatore al verde di bromocresolo.

6. *Espressione dei risultati*

$$6.1.\ \text{Alcalinità delle ceneri} = \frac{1000 \cdot (75-A)}{[100-(G+U+Z)] \cdot P}$$

dove:

A = ml di idrossido di sodio 0,1 N impiegati nella titolazione;

G = tenore percentuale in sostanza grassa del campione;

U = tenore percentuale in umidità del campione;

Z = tenore percentuale in zuccheri (inteso come somma degli zuccheri presenti) del campione;

P = peso del campione, in grammi.

6.2. Alcalinità delle ceneri con esclusione dei fosfati.

$$\frac{1000\,[75 - (A+B)]}{[100 - (G+U+Z)] \cdot P}$$

dove:

A = ml di idrossido di sodio 0,1 N impiegati nella prima titolazione;

B = ml di idrossido di sodio 0,1 N impiegati nella seconda titolazione;

G = tenore percentuale in sostanza grassa del campione;

U = tenore percentuale in umidità del campione;

Z = tenore percentuale in zuccheri (intesi come somma degli zuccheri presenti) del campione;

P = peso del campione, in grammi.

7. *Ripetibilità.*

7.1. Alcalinità delle ceneri.

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e da uno stesso analista non deve essere superiore 0,1 ml di alcali normale per 100 g di campione secco, sgrassato e non zuccherato.

7.2. Alcalinità delle ceneri con esclusione dei fosfati.

La differenza fra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente l'una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e da uno stesso analista non deve essere superiore a 0,2 ml di alcali normale per 100 g di campione secco, sgrassato e non zuccherato.

8. *Osservazioni.*

Per il calcolo degli alcali aggiunti, detrarre dall'alcalinità delle ceneri (6.1), il valore dell'alcalinità naturale.

DETERMINAZIONE DEGLI ZUCCHERI

PREMESSA

Si effettua preliminarmente un'analisi cromatografica su carta o su strato sottile per individuare la natura degli zuccheri. Il dosaggio quantitativo si effettua poi in modo diverso a seconda del contenuto presumibile dei diversi zuccheri presenti.

A) *Presenza di solo saccarosio.*

Determinare la quantità di saccarosio secondo il metodo della doppia polarizzazione (metodo n. 10).

B) *Sostituzione del saccarosio con altri zuccheri* (destrosio, fruttosio, maltosio) *nella misura massima del 5% del peso totale del prodotto senza obbligo di indicazione.*

1) *Cioccolato non al latte:* dopo aver individuato qualitativamente gli zuccheri con la cromatografia applicare il metodo n. 12 per la determinazione quantitativa degli zuccheri riduttori.

2) *Cioccolato al latte:* applicare il metodo n. 13 per la determinazione quantitativa del lattosio e degli altri zuccheri riduttori in miscela tra loro, tenendo presente che il lattosio in detti prodotti è sempre contenuto in quanto proveniente dal latte impiegato nella loro fabbricazione.

C) *Sostituzione del saccarosio con glucosio cristallizzato* (destrosio) *in misura superiore al 5% e non superiore al 20% del peso totale del prodotto, con l'obbligo di indicazione.*

1) *Cioccolato non al latte:* effettuare la determinazione quantitativa del destrosio con il metodo n. 11.

2) *Cioccolato al latte:* effettuare la determinazione quantitativa del glucosio in presenza di lattosio (proveniente dal latte) con il metodo n. 13 per la determinazione del lattosio in miscela con altri zuccheri riduttori.

8. — RICERCA QUALITATIVA DEGLI ZUCCHERI MEDIANTE CROMATOGRAFIA SU CARTA

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione qualitativa degli zuccheri presenti nei prodotti a base di cacao e di cioccolato.

2. *Principio.*

La soluzione zuccherina ottenuta dal prodotto in esame viene cromatografata su carta in confronto a soluzioni di riferimento dei diversi zuccheri.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzioni zuccherine di riferimento.

Soluzioni allo 0,3% (p/v) di: maltosio, lattosio, glucosio e fruttosio, in acqua fredda, preventivamente bollita per qualche minuto con una piccola quantità di ioduro mercurico. Queste soluzioni si conservano a lungo.

3.2. Miscela eluente.

Acetato di etile per cromatografia - acido acetico glaciale - acqua (6 : 3 : 2 v/v).

3.3. Rivelatore.

Soluzione « A »: p.anisidina al 4% in acetone (p/v).

Soluzione « B »: difenilammina al 4% in acetone (p/v).

A 50 ml della soluzione « A » si aggiungono, goccia a goccia e mescolando, 12 ml di acido ortofosforico: se la soluzione non risulta limpida addizionare ancora qualche goccia di acido ortofosforico. Aggiungere poi 50 ml della soluzione « B », mescolando bene.

Le soluzioni « A » e « B » si conservano a lungo. Il rivelatore deve essere preparato al momento dell'uso.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Centrifuga - 3000-3500 giri/min, con provette della capacità di 50 ml circa munite di tappo.

4.2. Imbuti di vetro.

4.3. Filtri di carta - ⌀ 12 cm.

4.4. Carta per cromatografia Whatman n. 1

4.5. Micropipette, capacità 5 - 10 microlitri.

4.6. Apparecchio per cromatografia discendente.

4.7. Nebulizzatore per analisi cromatografiche.

4.8. Stufa termostatica.

5. *Modo di operare.*

In una provetta da centrifuga (4.1) si introducono 5 g di prodotto in polvere o grattugiato e 15 ml di acqua riscaldata a 60 °C, agitando energicamente, si centrifuga (4.1) e si filtra su filtro di carta (4.3) bagnato per trattenere il grasso, raccogliendo non meno di 0,5 ml di soluzione filtrata limpida, di colore bruno-chiaro. Mediante micropipetta (4.5) si depositano, a più riprese, sulla carta (4.4) e in maniera da ottenere macchie le più piccole possibili, 10 microlitri della soluzione filtrata e, a distanza di 3 cm, 5 microlitri di ciascuna delle soluzioni di riferimento (3.1) che interessano. Quando le macchie sono asciutte si effettua la cromatografia discendente (4.6), utilizzando l'eluente (3.2), per 14-16 ore. Dopo essiccamento della carta all'aria o a 30-40 °C, si spruzza il rivelatore (3.3) mediante il nebulizzatore (4.7), si lascia evaporare l'acetone e si sviluppa il cromatogramma in stufa (4.8), a 102-105 °C, per cinque minuti. Gli zuccheri si manifestano con macchie di colore bruno, meglio evidenziate alla luce U.V.

9. — RICERCA QUALITATIVA DEGLI ZUCCHERI MEDIANTE CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE.

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione qualitativa degli zuccheri presenti nei prodotti a base di cacao e di cioccolato.

2. *Principio.*

La soluzione zuccherina ottenuta dal prodotto in esame viene cromatografata su strato sottile in confronto a soluzioni di riferimento dei diversi zuccheri.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzioni zuccherine di riferimento.

Soluzioni all'1% (p/v) di: maltosio, lattosio, glucosio, fruttosio e saccarosio.

Miscela in parti uguali delle precedenti soluzioni.

3.2. Miscela eluente.

n. butanolo - metanolo - acido borico 0,03 M (5 : 3 : 1 v/v).

3.3. Rivelatore.

100 mg di naftoresorcinolo disciolti in 50 ml di etanolo e 2 ml di acido solforico concentrato.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Centrifuga - 3000-3500 giri/min, con provette della capacità di 50 ml circa munite di tappo.

4.2. Imbuti di vetro.

4.3. Filtri di carta - ⌀ 12 cm.

4.4. Micropipette, capacità 5 microlitri.

4.5. Lastre di Gel di silice G impregnato con sodio acetato 0,2 M - spessore 0,25 mm.

4.6. Attrezzatura per cromatografia su strato sottile.

4.7. Nebulizzatore per analisi cromatografiche.

5. *Modo di operare.*

In una provetta da centrifuga (4.1) si introducono 5 g di prodotto in polvere o grattugiato e 15 ml di acqua riscaldata a 60 °C, agitando energicamente. Si raffredda, si centrifuga (4.1) e si filtra su filtro di carta (4.3) bagnato per trattenere il grasso, raccogliendo non meno di 0,5 ml di soluzione filtrata limpida di colore brunochiaro. Mediante micropipetta (4.4) si depositano, a più riprese, sulla lastra (4.5) e in maniera da ottenere macchie le più piccole possibili, 3 microlitri della soluzione filtrata e, a distanza di 2 cm circa, 3 microlitri di ciascuna delle soluzioni di riferimento (3.1) che interessano. Quando le macchie sono asciutte, si effettua la cromatografia (4.6) utilizzando la miscela eluente (3.2), per un percorso di circa 15 cm. Si lascia quindi asciugare la lastra e si sviluppa il cromatogramma spruzzando il rivelatore (3.3).

Gli zuccheri si manifestano con macchie di colori diversi, dal rosa all'azzurro.

10. — DOSAGGIO DEL SACCAROSIO

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione del saccarosio presente nei prodotti di cacao e di cioccolato.

2. *Principio.*

Dalle misure polarimetriche effettuate sulla soluzione zuccherina, prima e dopo inversione, si calcola il tenore percentuale di saccarosio applicando la formula di Clerget.

Nelle condizioni operative previste dal presente metodo il lattosio ed il maltosio non si scindono in zuccheri semplici.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzione di defecante: soluzione di acetato basico di piombo al 40% (p/v).

3.2. Soluzione di spiombante: soluzione di solfato di sodio al 25% (p/v) e di fosfato bibasico di sodio al 10% (p/v).

3.3. Soluzione al 32% circa (p/v) di acido cloridrico (d = 1,14).

3.4. Soluzione all'1% (p/v) di fenolftaleina in alcool etilico 95-96°.

3.5. Soluzione di acido acetico (1 : 1) (v/v).

3.6. Soluzione al 30% (p/v) di idrato di sodio.

3.7. Alcool etilico 95-96°.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Saccarimetro con sorgente luminosa costituita da una lampada a vapori di sodio.

4.2. Tubi polarimetrici della lunghezza di 200 mm ± 0,03 mm.

4.3. Palloni tarati della capacità di 100 ml e 200 ml, per zuccheri.

4.4. Bagno ad acqua, termostatabile.

4.5. Capsula di nichel a fondo piatto della capacità di circa 50 ml.

4.6. Pestello di vetro.

4.7. Pipette tarate a scolamento da 5 ml, 10 ml e 50 ml.

4.8. Imbuto di vetro.

4.9. Filtro a pieghe a filtrazione rapida.

4.10. Bilancia tecnica - sensibilità 0,01 g.

5. *Modo di operare.*

20 g del campione vengono pesati in capsula di nichel (4.5) su bilancia tecnica (4.10) e scaldati a moderato calore su bagno ad acqua (4.4) fino a fusione previa aggiunta di 4-5 ml di alcool etilico (3.7). La massa, manipolata con pestello di vetro (4.6) fino ad ottenere una poltiglia omogenea, viene ripresa con acqua bollente e versata in pallone tarato da 200 ml (4.3), lavando capsula e pestello con acqua calda fino a portare il volume a circa 160-170 ml. Si raffredda e si aggiungono mediante pipetta (4.7) 10 ml di soluzione di defecante (3.1) e, dopo 15 minuti, 5 ml di soluzione di spiombante (3.2), agitando dopo ogni aggiunta. Si porta a volume e si aggiungono ancora 8 ml di acqua per tenere conto delle sostanze insolubili presenti nel campione. Si agita, si lascia in riposo per mezz'ora e si filtra con imbuto (4.8) su filtro a pieghe (4.9) (soluzione A).

50 ml della soluzione A, prelevati mediante pipetta (4.7), vengono introdotti in pallone tarato da 100 ml (4.3) ed addizionati di 5 ml di soluzione di acido cloridrico (3.3). Il pallone viene immerso per un quarto d'ora nel bagno ad acqua regolato a 70°C e raffreddato rapidamente. Si aggiungono ora alla soluzione alcune gocce di indicatore (3.4), si neutralizza con la soluzione di idrato di sodio (3.6) fino a debole colorazione rosa e quindi si decolora con la minima quantità sufficiente di soluzione di acido acetico (3.5), portando poi a volume con acqua (soluzione B).

Si riempiono due tubi polarimetrici (4.2) rispettivamente con la soluzione A e con la soluzione B, e si effettuano le letture delle polarizzazioni, prendendo nota della temperatura.

Polarizzazione della soluzione A = p.

Polarizzazione della soluzione B = p'.

6. *Espressione dei risultati.*

$$\text{Tenore percentuale di saccarosio} = \frac{26\ (P - P')}{142,66 - 0,5T}$$

dove:

P = p × 10 = polarizzazione percentuale della soluzione A;

P' = p' × 20 = polarizzazione percentuale della soluzione B;

T = temperatura, in °C, delle soluzioni al momento delle letture polarimetriche.

7. *Ripetibilità.*

La differenza tra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista, non deve essere superiore a 0,5 g per 100 grammi di campione. tal quale.

11. — DOSAGGIO DEGLI ZUCCHERI RIDUTTORI

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione degli zuccheri riduttori (glucosio o fruttosio o maltosio o lattosio o zucchero invertito) presenti nel cioccolato; lo zucchero riduttore che si deve determinare viene indentificato mediante cromatografia, secondo il metodo 8 o il metodo 9.

Il presente metodo va impiegato nel caso di prodotti a contenuto zuccherino uguale o superiore al 5%.

2. *Principio.*

La soluzione zuccherina viene aggiunta ad un volume noto di una soluzione standard di rame bivalente (liquido di Fehling) portata all'ebollizione, fino a riduzione totale del rame, in presenza di bleu di metilene come indicatore. Il bleu di metilene ha infatti la proprietà di decolorarsi a caldo in presenza di uno zucchero riduttore in soluzione alcalina.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzione di defecante: soluzione di acetato basico di piombo al 40% (p/v).

3.2. Soluzione di spiombante: soluzione di solfato di sodio al 25% (p/v) e di fosfato bibasico di sodio al 10% (p/v).

3.3. Liquido di Fehling.

Fehling A: sciogliere in acqua g 69,278 di solfato rameico cristallizzato e portare al volume di 1 litro. Controllare elettroliticamente il titolo in rame della soluzione.

Fehling B: sciogliere in acqua g 346 di sale di Seignette e g 100 di idrato di sodio, e portare al volume di 1 litro.

Le due soluzioni si conservano separatamente in bottiglie di vetro chiuse con tappo di gomma attraverso il quale passa una pipetta tarata da 5 ml che serve a prelevare la soluzione. Le soluzioni vengono prelevate a volumi uguali e mescolate al momento dell'uso.

3.4. Soluzione di bleu di metilene all'1% (p/v). Controllare la concentrazione della soluzione con una soluzione all'1% (p/v) di glucosio solido anidro; due gocce di bleu di metilene devono essere decolorate da 0,1 ml di tale soluzione.

3.5. Alcool etilico a 95-96°.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Pallone a fondo piatto della capacità di 300 ml.

4.2. Pipetta tarata a scolamento da 10 ml.

4.3. Pallone tarato della capacità di 200 ml.

4.4. Bagno ad acqua.

4.5. Capsula di nichel a fondo piatto della capacità di circa 50 ml.

4.6. Pestello di vetro.

4.7. Imbuto di vetro.

4.8. Filtro a pieghe a filtrazione rapida.

4.9. Buretta da 25 ml - div. 1/20 di ml.

4.10. Bilancia tecnica - sensibilità 0,01 g.

5. *Modo di operare.*

20 g di cioccolato vengono pesati in capsula di nichel (4.5) su bilancia tecnica (4.10) e scaldati a moderato calore su bagno ad acqua (4.4) fino a fusione, previa aggiunta di 4-5 ml di alcool etilico (3.5). La massa, manipolata con pestello di vetro (4.6), fino ad ottenere una poltiglia omogenea, viene ripresa con acqua bollente e versata in pallone tarato da 200 ml (4.3), lavando capsula e pestello con acqua calda fino a portare il volume a 150 ml circa. Si raffredda e si aggiungono mediante pipetta (4.2) 10 ml di soluzione defecante (3.1) e 5 ml di soluzione spiombante (3.2), agitando dopo ogni aggiunta. Si porta a volume e si aggiungono ancora 8 ml di acqua per tenere conto delle sostanze insolubili del cioccolato. Si agita e si filtra con imbuto (4.7) su filtro a pieghe (4.8). Il filtrato dovrà ora essere diluito, prendendo nota della diluizione effettuata, in modo che la concentrazione zuccherina finale in zuccheri riduttori della soluzione sia circa l'1% (p/v).

Si versano in un pallone a fondo piatto da 300 ml (4.1) 5 ml di Fehling B (3.3) 5 ml di Fehling A (3.3) e 40 ml di acqua, si scalda fino ad incipiente ebollizione e si aggiunge mediante buretta (4.9) un volume della soluzione zuccherina finale diluita, di poco inferiore a quello necessario per la completa decolorazione del liquido di Fehling; a questo punto si scalda nuovamente all'ebollizione la soluzione per il numero di minuti prescritti per ciascuno zucchero (glucosio, fruttosio e zucchero invertito: 3 minuti, maltosio: 4 minuti, lattosio: 6 minuti) previa aggiunta (dopo circa 1 minuto per il glucosio, fruttosio e zucchero invertito; dopo 2 minuti per il maltosio; dopo 3 minuti per il lattosio) di due gocce della soluzione di bleu di metilene (3.4), mantenendo sempre il liquido in ebollizione e facendo cadere entro l'ultimo minuto dei tempi sopra citati, goccia a goccia, altra soluzione zuccherina fino a scomparsa della colorazione azzurra dell'indicatore.

Il numero di ml di soluzione zuccherina impiegata nella titolazione detratto di 0,1 ml (occorrenti per decolorare il bleu di metilene) viene indicato con la lettera a.

6. *Espressione dei risultati.*

$$\text{Tenore percentuale di zucchero riduttore} = \frac{f \times d}{a}$$

dove:

f = fattore dovuto al potere riducente dello zucchero determinato;

$f_{glucosio} = 4{,}945.$
$f_{maltosio} = 7{,}41.$
$f_{lattosio} = 6{,}76$
$f_{fruttosio} = 5{,}37.$
$f_{z.\ invertito} = 5{,}15.$

d = diluizione della soluzione zuccherina;

a = numero corretto di ml di soluzione zuccherina impiegata nella titolazione.

7. *Ripetibilità.*

La differenza tra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista, non deve essere superiore a 0,3 g per 100 g di campione tal quale.

12. - Dosaggio degli zuccheri riduttori

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione degli zuccheri riduttori (glucosio e/o fruttosio, o maltosio, o lattosio) presenti nel cioccolato e identificati mediante cromatografia secondo il metodo 8 o il metodo 9.

Il presente metodo va impiegato soprattutto nel caso di prodotti a contenuto zuccherino inferiore al 5%.

2. *Principio.*

La soluzione zuccherina viene portata ad ebollizione, in condizioni standard, in presenza di una soluzione di rame bivalente. Il rame bivalente viene ridotto a rame monovalente e l'eccesso di rame bivalente viene titolato iodometricamente.

3. *Reattivi.*

3.1. Soluzione di Carrez I: sciogliere in acqua 24 g di acetato di zinco biidrato e g 3 di acido acetico glaciale, portando a 100 ml con acqua.

3.2. Soluzione di Carrez II: sciogliere in acqua g 10,6 di ferrocianuro di potassio portando a 100 ml con acqua.

3.3. Reattivo di Luff-Schoorl.

Soluzione «A»: 25 g di solfato rameico pentaidrato esente da ferro in 100 ml di acqua.

Soluzione «B»: 50 g di acido citrico monoidrato in 50 ml di acqua.

Soluzione «C»: 143,8 g di carbonato di sodio anidro in 300 ml di acqua: sciogliere a caldo e raffreddare.

Aggiungere, agitando lentamente, la soluzione «B» alla soluzione «C», quindi aggiungere la soluzione «A» e portare a volume di 1 l. con acqua. Lasciare riposare una notte e poi filtrare. Controllare la normalità del reattivo (Cu 0,1 N e $Na_2CO_3$2 N) come segue

3.3.1. Aggiungere a 25 ml di reattivo 10 ml di KJ (3.7) e 25 ml di acido solforico 6 N (3.6). Titolare con tiosolfato di sodio 0,1 N (3.4) in presenza di salda di amido (3.5) che si introduce verso la fine della titolazione.

La quantità utilizzata di tiosolfato di sodio 0,1 N deve essere di 25 ml.

3.3.2. Versare 10 ml di reattivo in un pallone tarato da 100 ml (4.3) e portare a volume con acqua.

Mescolare in una beuta 10 ml di reattivo diluito con 25 ml di HCl 0,1 N (3.11) e riscaldare per un'ora su bagno ad acqua (4.4) bollente. Raffreddare, riportare al volume iniziale e titolare con idrato sodico 0,1 N (3.10) in presenza di fenolftaleina (3.13). La quantità di idrato sodico 0,1 N utilizzata deve essere compresa tra 5,5 e 6,5 ml.

3.3.3. Titolare con HCl 0,1 N, in presenza di fenolftaleina, 10 ml del reattivo diluito preparato come in (3.3.2.). La quantità dell'HCl 0,1 N utilizzata deve essere compresa tra 6 e 7,5 ml.

3.3.4. Il reattivo deve avere un pH compreso tra 9,3 e 9,4 a 20°C.

3.4. Soluzione di tiosolfato sodico 0,1 N.

3.5. Salda d'amido: stemperare 5 g di amido solubile (3.14) in 50 ml di acqua e portare a 1 l. con acqua bollente; fare bollire per 3 minuti, lasciare raffreddare e aggiungere eventualmente 10 mg di ioduro di mercurio, quale conservante.

3.6. Acido solforico 6 N.

3.7. Soluzione al 30% di KJ (p/v).

3.8. Granelli di pietra pomice bolliti in acido cloridrico, lavati con acqua ed essiccati.

3.9. Iso-pentanolo.

3.10. NaOH 0,1 N.

3.11. HCl 0,1 N.

3.12. Alcool etilico a 95-96°.

3.13. Soluzione all'1% (p/v) di fenolftaleina in alcool etilico al 95%-96% (p/v).

3.14. Amido solubile.

4. *Apparecchiatura.*

4.1. Pallone a fondo piatto della capacità di 300 ml con collo a smeriglio e munito di refrigerante a riflusso.

4.2. Pipette tarate a scolamento da 10 ml e 25 ml.

4.3. Palloni tarati della capacità di 100 ml e 200 ml per zuccheri.

4.4. Bagno ad acqua.

4.5. Capsula di Nichel a fondo piatto della capacità di 50 ml circa.

4.6. Pestello di vetro.

4.7. Imbuto di vetro.

4.8. Filtro a pieghe a filtrazione rapida.

4.9. Rete metallica provvista di uno schermo di amianto munito di un foro corrispondente al diametro del fondo del matraccio (4.1).

4.10. Buretta da 50 ml - div. 1/10 di ml.

4.11. Bilancia tecnica - precisione 0,01 g.

5. *Modo di operare.*

10 g del campione vengono pesati in capsula di nichel (4.5) su bilancia tecnica (4.11) e scaldati a moderato calore su bagno ad acqua fino a fusione previa aggiunta di 4 o 5 ml di alcool (3.12).

La massa, manipolata con pestello di vetro (4.6), fino ad ottenere una poltiglia omogenea viene ripresa con acqua bollente e versata in pallone tarato da 200 ml (4.3), lavando capsula e pestello con acqua calda fino a portare il volume a 150 ml circa. Si raffredda e si tratta con 5 ml di soluzione di Carrez I (3.1) e 5 ml di soluzione di Carrez II (3.2), agitando dopo ogni aggiunta. Si porta a volume e si aggiungono 4 ml di acqua per tenere conto delle sostanze insolubili del cioccolato. Si agita e si filtra con imbuto (4.7) su filtro a pieghe (4.8). Il filtrato dovrà ora essere diluito, prendendo nota della diluizione, in modo che 25 ml di soluzione finale contengano almeno 10 mg di zucchero riduttore e al massimo 60 mg nel caso di glucosio e/o fruttosio, 85 mg nel caso di lattosio e 90 mg nel caso di maltosio.

Si prelevano quindi con una pipetta tarata (4.2) 25 ml del reattivo, preparato e controllato come in (3.3), e si versano nel pallone (4.1) aggiungendo poi 25 ml della soluzione zuccherina finale diluita, esattamente misurati con buretta (4.10). Si aggiungono 2 granelli di pietra pomice (3.8), si inserisce il refrigerante (4.1), si mette il pallone sulla rete metallica (4.9) e si porta il liquido ad ebollizione in 2 minuti circa. A partire da questo momento si fa bollire leggermente per 10 minuti esatti. Si raffredda immediatamente in acqua fredda e dopo circa 5 minuti si opera come segue: si aggiungono 10 ml di soluzione di KJ (3.7) e, subito dopo e con cautela (perchè sussiste il pericolo che si formi un'abbondante schiuma), 25 ml di acido solforico 6 N (3.6); si titola quindi con tiosolfato di sodio 0,1 N (3.4) fino a comparsa di un colore giallo smorto, si aggiungono 5 ml di salda d'amido (3.5) e si completa la titolazione fino a scomparsa della colorazione blu.

Si effettua un saggio in bianco sostituendo i 25 ml di soluzione zuccherina con 25 ml di acqua. Ai ml di tiosolfato 0,1 N consumati nella prova in bianco vanno detratti i ml di tiosolfato 0,1 N impiegati nella determinazione. Il numero corretto di ml di tiosolfato 0,1 N viene indicato con la lettera *a*.

6. *Espressione dei risultati.*

Con l'ausilio della tabella allegata si stabiliscono i mg dello zucchero riduttore, presente in 25 ml della soluzione zuccherina, corrispondente ad *a*.

Tenendo conto delle diluizioni effettuate si calcola il tenore percentuale di zucchero riduttore presente nel campione.

7. *Ripetibilità.*

La differenza tra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista, non deve essere superiore a 0,5 g per 100 g di campione tal quale.

Tabella per ml 25 del reattivo dopo Luff-Schoorl

ml di 0,1 N $Na_2S_2O_3$ a 2 minuti di riscaldamento, 10 minuti di ebollizione

0,1 N $Na_2S_2O_3$	Glucosio, fruttosio, zuccheri invertiti $C_6H_{12}O_6$		Lattosio $C_{12}H_{22}O_{11}$		Maltosio $C_{12}H_{22}O_{11}$		0,1 N $Na_2S_2O_3$
ml	mg	differenza	mg	differenza	mg	differenza	ml
1	2,4	2,4	3,6	3,7	3,9	3,9	1
2	4,8	2,4	7,3	3,7	7,8	3,9	2
3	7,2	2,5	11,0	3,7	11,7	3,9	3
4	9,7	2,5	14,7	3,7	15,6	4,0	4
5	12,2	2,5	18,4	3,7	19,6	3,9	5
6	14,7	2,5	22,1	3,7	23,5	4,0	6
7	17,2	2,6	25,8	3,7	27,5	4,0	7
8	19,8	2,6	29,5	3,7	31,5	4,0	8
9	22,4	2,6	33,2	3,8	35,5	4,0	9
10	25,0	2,6	37,0	3,8	39,5	4,0	10
11	27,6	2,7	40,8	3,8	43,5	4,0	11
12	30,3	2,7	44,6	3,8	47,5	4,1	12
13	33,0	2,7	48,4	3,8	51,6	4,1	13
14	35,7	2,8	52,2	3,8	55,7	4,1	14
15	38,5	2,8	56,0	3,9	59,8	4,1	15
16	41,3	2,9	59,9	3,9	63,9	4,1	16
17	44,2	2,9	63,8	3,9	68,0	4,2	17
18	47,1	2,9	67,7	4,0	72,2	4,3	18
19	50,0	3,0	71,7	4,0	76,5	4,4	19
20	53,0	3,0	75,7	4,1	80,9	4,5	20
21	56,0	3,1	79,8	4,1	85,4	4,6	21
22	59,1	3,1	83,9	4,1	90,0	4,6	22
23	62,2	3,1	88,0		94,6		23

8. *Osservazioni.*

Prima dell'acidificazione (5) con acido solforico 6 N può essere utile aggiungere 1 ml circa di iso-pentanolo (3.9) onde evitare la formazione di schiuma.

13. – DOSAGGIO DEL LATTOSIO IN PRESENZA DI ALTRI ZUCCHERI RIDUTTORI

1. *Oggetto e campo di applicazione.*

Il metodo descritto permette la determinazione del lattosio nel cioccolato al latte in presenza di altri zuccheri riduttori che vengono determinati per differenza.

2. *Principio.*

La soluzione zuccherina viene sottoposta a fermentazione con Saccaromyces Cerevisiae del lievito di birra che lascia intatto il lattosio, mentre distrugge tutti gli altri zuccheri riduttori. Dopo chiarificazione e filtrazione il lattosio vien determinato nella soluzione zuccherina con il metodo 12. L'altro zucchero riduttore viene determinato insieme al lattosio sempre con il metodo 12 e dalla differenza tra le due determinazioni si risale alla sua quantità.

3. *Reattivi.*

Tutti i reattivi previsti al punto (3) del metodo 12, con la stessa numerazione (da 3.1 a 3.3).

3.4. Sospensione di Saccaromyces Cerevisiae: 25 g di lievito di birra fresco si stemperano in 100 ml di acqua. La sospensione si conserva in frigorifero per una settimana al massimo.

4. *Apparecchiature.*

Tutte le apparecchiature previste al punto (4) del metodo 12 con la stessa numerazione (da 4.1 a 4.11).

4.12. Stufa termostatabile a 38-40°C.

5. *Modo di operare.*

5.1. Determinazione del lattosio.

20 g del campione vengono pesati su bilancia tecnica (4.11) in capsula di nichel (4.5), scaldati a blando calore su bagno ad acqua (4.4) fino a fusione, previa aggiunta di 4-5 ml di alcool etilico a 95-96°. La massa viene accuratamente omogeneizzata mediante pestello di vetro (4.6), ripresa con acqua bollente e travasata quantitativamente in pallone tarato da 200 ml (4.3) lavando capsula e pestello con acqua calda. Si raffredda e si porta a volume. Si prelevano 50 ml della soluzione zuccherina in pallone tarato da 200 ml e si porta a volume con acqua (soluzione « M »). 50 ml della soluzione « M », introdotti in un pallone da 200 ml, vengono addizionati di 5 ml di sospensione di lievito (3.4), mescolando bene, e posti per 2 ore alla temperatura di 38-40°C in stufa (4.12). Si raffredda poi a 20°C, si aggiungono 5 ml di soluzione di Carrez I (3.1) e 5 ml di soluzione di Carrez II (3.2) agitando dopo ogni aggiunta, si porta al volume di 200 ml, si agita nuovamente e si filtra con imbuto (4.7), su filtro a pieghe (4.8).

La determinazione del lattosio si effettua su 25 ml di soluzione zuccherina filtrata e diluita (contenuto di lattosio compreso fra 10 e 85 mg) e procedendo da questo momento secondo il metodo 12 ed effettuando ugualmente la prova in bianco.

Il numero corretto di ml di tiosolfato sodico 0,1 N viene indicato con la lettera *a*.

5.2. Determinazione dell'altro zucchero riduttore.

Per la determinazione dell'altro zucchero riduttore si effettua il dosaggio degli zuccheri riduttori totali secondo il metodo 12 a partire da 50 ml della soluzione « M » ottenuta come descritto in (5.1) e con la stessa diluizione effettuata nel caso della determinazione del lattosio ed eseguendo ugualmente la prova in bianco.

Il numero corretto di ml di tiosolfato sodico 0,1 N viene indicato con la lettera *b*.

Espressione dei risultati.

Con l'ausilio della tabella allegata al metodo 12 si stabiliscono:

i mg di lattosio presenti in 25 ml della soluzione zuccherina titolata corrispondenti ad *a* (5.1);

i mg del secondo zucchero riduttore presente in 25 ml della soluzione zuccherina titolata corrispondenti a $b - a$ (5.2).

Tenendo conto della diluizione effettuata si calcolano i tenori percentuali di lattosio e dello zucchero riduttore presenti nel campione.

7. *Ripetibilità.*

La differenza tra i risultati di due determinazioni effettuate simultaneamente o rapidamente una di seguito all'altra sullo stesso campione, in uno stesso laboratorio e dallo stesso analista, non deve essere superiore a 0,5 g per 100 g di campione tal quale.

(849)

ANTONIO SESSA, *direttore* DINO EGIDIO MARTINA, *redattore*

(9651025/1) Roma - Istituto Poligrafico e Zecca dello Stato - S.